

***А. А. Горбунов, А. С. Юровских\****

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург

*\*a.s.yurovskih@urfu.ru*

Научный руководитель – доц., к-т. техн. наук *А. С. Юровских*

## ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА

В настоящей работе проведена оценка точности определения содержания кристаллических фаз методом Ритвельда и его сопоставление с традиционными методами рентгенофазового анализа.

*Ключевые слова:* рентгеноструктурный анализ, безэталонный количественный фазовый анализ, метод Ритвельда.

***A. A. Gorbunov, A. S. Yurovskikh***

## EVALUATION OF THE ACCURACY OF THE CRYSTALLINE PHASES CONTENT DETERMINATION BY RIETVELD REFINEMENT

Present study was aimed to evaluate the accuracy of crystalline phases content determination by Rietveld refinement and its comparison with conventional XRD methods.

*Keywords:* XRD phase analysis, standardless quantitative phase analysis, Rietveld refinement.

Разработка и оптимизация режимов термической обработки, а также создание новых материалов невозможны без проведения количественного фазового анализа. В настоящее время широко известные методы количественного рентгеноструктурного анализа (внешнего/внутреннего эталона, градуировочного графика, гомологических пар) вытесняются методом безэталонного полнопрофильного анализа Ритвельда, обладающего рядом достоинств:

- метод не требует создания (или наличия) эталонов фазового состава, что при изучении сложных систем является критически важным преимуществом;
- количество анализируемых фаз не имеет значения;
- в процессе анализа уточняются параметры кристаллической структуры образца;

– возможен учет абсорбционных, текстурных эффектов, ошибки глубины возбуждения и т. п.

Метод Ритвельда основан на возможности расчета теоретической дифрактограммы фазы, если известны ее кристаллогеометрические параметры (периоды решетки, расположение атомов, заселенность узлов и т. п.) и особенности рентгенодифракционного эксперимента (спектр излучения трубки, геометрия съемки и т.п.).

Упрощенно, интенсивность дифракционного отражения кристаллической фазы можно описать в виде  $I_{hkl} = K \cdot P_{hkl} \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A(\theta) \cdot T(hkl) \cdot E(hkl) \cdot |F_{hkl}|^2$ ,

где  $K$  – шкальный фактор,  $P_{hkl}$  – фактор повторяемости,  $L(\theta)$  – фактор Лоренца,  $P(\theta)$  – фактор поляризации,  $A(\theta)$  – фактор поглощения,  $T_{hkl}$  – фактор преимущественной ориентировки (текстуры),  $E_{hkl}$  – экстинкционный фактор,  $|F_{hkl}|$  – структурный фактор (структурная амплитуда). Дополнительно необходимо учесть влияние различных факторов на форму (профиль) дифракционных отражений:  $PSF(\theta) = \Omega(\theta) \cdot \Lambda(\theta) \cdot \Psi(\theta) + bkgnd(\theta)$ ,

где  $\Omega(\theta)$  – инструментальная функция, описывающая влияние оптических элементов дифрактометра на получаемый спектр,  $\Lambda(\theta)$  – описание спектра излучения источника,  $\Psi(\theta)$  – описание влияния структуры образца (размер ОКР, напряжения),  $bkgnd(\theta)$  – описание фона (обычно используется полином Чебышева).

Все последующие этапы уточнения структуры (рис. 1) преследуют цель добиться лучшего соответствия между теоретической (расчетной) и экспериментальной дифракционными картинками. Иными словами, на основе процедуры уточнения методом наименьших квадратов идет поиск минимума функции  $S = \sum w_i |y_{iэ} - y_{иэ}|$ , где  $y_{iэ}$  и  $y_{иэ}$  – экспериментальное и вычисленное значения интенсивности в  $i$ -й точке дифрактограммы, а  $w_i$  – весовой множитель, обычно равный  $1/\sigma_i$  ( $\sigma_i$  – стандартное отклонение при измерении интенсивности в  $i$ -й точке).

Достоверность проведенного уточнения и правильность выбранной модели оцениваются следующими критериями:

- профильным  $R_p = \sum |y_{iэ} - y_{иэ}| / (\sum y_{iэ})$ ;
- взвешенным профильным  $R_{wp} = [\sum w_i |y_{iэ} - y_{иэ}|^2 / \sum w_i y_{iэ}^2]^{1/2}$ , должен стремиться к 0;
- Брэгговским  $R_B = \sum |I_{кэ} - I_{кв}| / (\sum I_{кэ})$ , где  $I_{кэ}$  и  $I_{кв}$  обозначают экспериментальное и расчетные значения интегральной интенсивности Брэгговских отражений, должен стремиться к 0;
- ожидаемым  $R_1 = [(N - P) / (\sum w_i y_{iэ}^2)]^{1/2}$ , где  $N$  и  $P$  – число экспериментально измеренных точек и число уточняемых параметров соответственно,

• пригодностью описания  $GOF = \sum w_i |y_{iэ} - y_{iв}|^2 / (N - P) = (R_{wp} / R_l)^2$ , величина которого должна приближаться к 1.

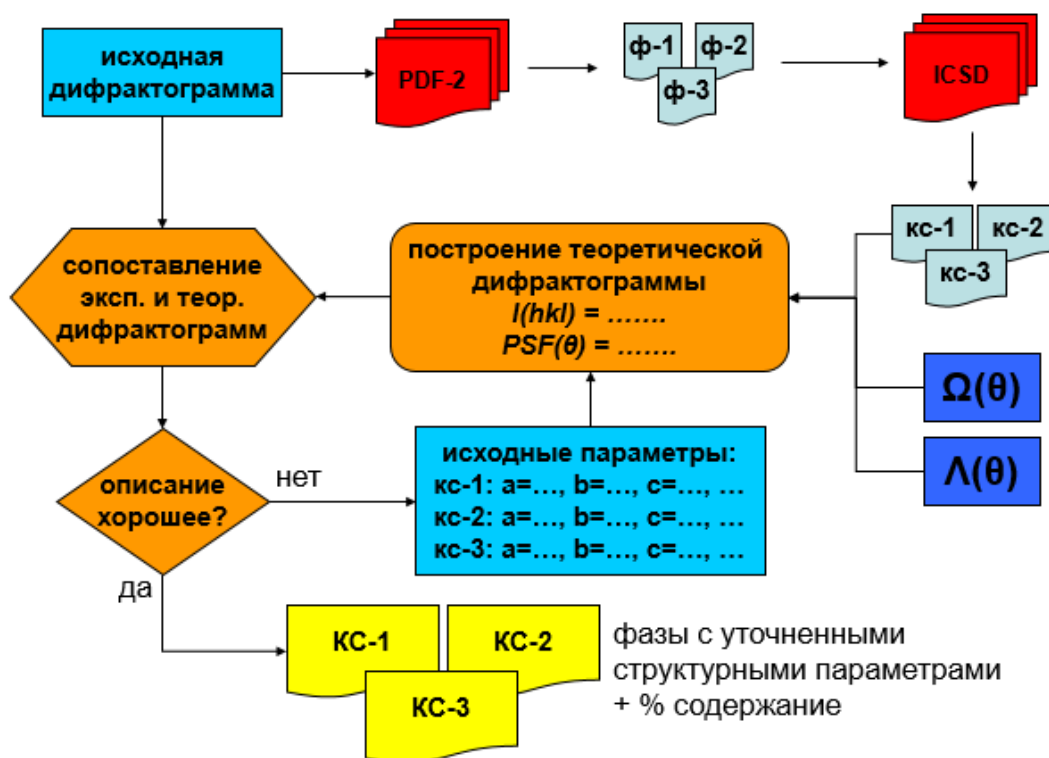


Рис. 1 Схема анализа по методу Ритвельда

(ф – фаза, кс – кристаллическая структура (фаза с известными кристаллогеометрическими параметрами), PDF – база эталонных дифрактограмм, ICSD – база кристаллических структур)

В настоящей работе метод Ритвельда оценивался применительно к задаче определения содержания аустенита в сталях. Для возможности получения образцов с заранее известным соотношением фаз были использованы смеси порошков карбонильного железа (феррит, ОЦК) и осажденной из раствора чистой меди, выполнявшей роль аналога аустенита (ГЦК). Эталонные смеси с содержанием второй фазы (ГЦК) в 0,5, 1, 3, 5, 15, 40 и 70 вес. % готовились навеской порошков на аналитических весах *Shimadzu AUW120D* с точностью до 1 мг с последующим перемешиванием до однородного состояния.

Выбор содержания второй фазы в 5% (смесь Fe-5 % Cu) обусловлен устоявшимся мнением о минимальном пороге обнаружения фазы методом РСФА [1]. Меньшие содержания в 3, 1 и 0,5 % были введены для оценки возможности обнаружения (и точности такого обнаружения) меньших содержаний на современных дифрактометрах с линейными детекторами. Более высокие содержания второй фазы (15, 40 и 70 %) приняты для оценки точности безэталонного количественного РФА, а также построения

градуировочных кривых для традиционных методов количественного анализа [1–3].

РСФА осуществлялся на дифрактометре *Bruker D8 Advance*; для получения статистической достоверности результатов дифрактограммы каждой смеси записывались пятикратно, после каждой съемки порошковая проба перемешивалась и вновь запрессовывалась в кювету.

Качественный фазовый анализ и получение первичных данных осуществлялись в программном пакете *Bruker DiffractionPlus® EVA*. Прецизионное определение периода решеток фаз проводилось с использованием графической экстраполяции Бредли и Джея [4].

Анализ Ритвельда проведен с использованием программного пакета *Bruker TOPAS®* 4.2. Построение теоретических дифрактограмм производилось по методу фундаментальных параметров (описание интенсивности только параметрами с прямым физическим смыслом – кривые атомного рассеяния, структурная амплитуда и т.п.). В число уточняемых параметров системы входили: параметры элементарных ячеек кристаллических фаз, шкальный фактор (количество элементарных ячеек фазы, т.е. ее доля), уширение дифракционных линий по размеру областей когерентного рассеяния, абсорбционные эффекты, смещение образца из плоскости фокусировки. Критериями оптимизации модели служили  $R_{wp}$  и  $GOF$ ; вспомогательным критерием – Брэгговский фактор для каждой фазы.

В результате статистической обработки исходных данных были получены следующие результаты, позволяющие оценить точность анализа Ритвельда:

- При определении периодов решеток фаз

Таблица 1

Смеси	$a_{\text{сред.}}, \text{\AA}$			
	Fe		Cu	
	Прецизионный метод [4]	Метод Ритвельда	Прецизионный метод [4]	Метод Ритвельда
Fe	2,8661	–	–	–
Fe-0,5% Cu	2,8663	2,8665	3,6132	3,7207
Fe-1% Cu	2,8660	2,8665	3,6098	3,6151
Fe-3% Cu	2,8660	2,8665	3,6144	3,6151
Fe-5% Cu	2,8668	2,8664	3,6160	3,6149
Fe-15% Cu	2,8671	2,8664	3,6165	3,6149
Fe-40% Cu	2,8671	2,8665	3,6164	3,6151
Fe-70% Cu	2,8667	2,8666	3,6161	3,6151
Cu	–	–	3,6181	–

- При количественном фазовом анализе

Таблица 2

Смеси	Fe, вес. %		Cu, вес. %	
	$P_{\text{сред.}}$	Доверительный интервал $\Delta P$	$P_{\text{сред.}}$	Доверительный интервал $\Delta P$
Fe-0,5% Cu	99,77	0,03	0,23	0,03
Fe-1% Cu	99,16	0,12	0,84	0,12
Fe-3% Cu	96,99	0,66	3,01	0,66
Fe-5% Cu	95,09	0,42	4,91	0,42
Fe-15% Cu	85,84	1,86	14,16	1,86
Fe-40% Cu	56,41	1,48	43,59	1,48
Fe-70% Cu	23,8	0,51	76,2	0,51

Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

– уточнение структурных параметров по методу Ритвельда позволяет получить достоверные значения периодов решетки кристаллических фаз в широком диапазоне содержаний. Полученные значения совпадают (в пределах доверительного интервала) с прецизионно определенными.

– установлено, что использование современных рентгеновских дифрактометров с позиционно-чувствительными детекторами в сочетании с методом полнопрофильного анализа позволяет определять наличие и оценивать содержание фаз с малой долей (<1 вес. %).

– показано, что метод Ритвельда обладает высокой точностью определения содержания фаз, сопоставимой либо превосходящей традиционные методы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ М. : МИСИС, 1994. 328 с.
2. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов. Металлургия. 1975. 208 с.
3. Физическое материаловедение: Учебник для вузов под общей ред. Б. А. Калина. М. : МИФИ. 2008.
4. Фарбер В. М. Современные методы рентгенографии и электронной микроскопии металлов и сплавов: учебное пособие Свердловск : УПИ. 1988. 60 с.